

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-043415
(43)Date of publication of application : 15.02.2000

(51)Int.Cl. B41M 5/26
C22C 12/00
G11B 7/24

(21)Application number : 10-217069 (71)Applicant : RICOH CO LTD
(22)Date of filing : 31.07.1998 (72)Inventor : KINOSHITA MIKIO
HARIGAI MASATO

(54) PHASE CHANGEABLE PHOTO-RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To give feasibility to high recording density, and have superior iterate recording characteristics by allowing the optical character of a recording layer to be changed in phase transfer between a crystal layer and an amorphous phase in a metastable Sb₃Te recording material having a recording layer belonging to a space group Fm3m.

SOLUTION: The recording material of Sb-Te₂ belongs to a space group Fm3m as the recording layer of a photo-recording medium, and a metastable Sb₃Te recording layer is used which has a lattice constant of about 0.62 nm. The metastable phase is created by rapid cooling after melting, and different from the recording layer of Sb-Te eutectic structure, so that it does not come in phase separation of Sb and Sb₂Te₃ and has no turbulence of recording marks caused by a crystal grain boundary, thereby resulting in a crystal phase suitable for high density recording. Furthermore, added to improve iterate recording characteristics or the like is at least one element selected from group Ib elements, group II elements, and the like. As such, recording can be done in the high recording density of DVD-ROM or the like or more, and the number of iterate recording is enhanced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-43415

(P2000-43415A)

(43)公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51)Int.Cl.
B 41 M 5/26
C 22 C 12/00
G 11 B 7/24

識別記号
5 1 1

F I
B 41 M 5/26
C 22 C 12/00
G 11 B 7/24

テマコード*(参考)
X 2 H 1 1 1
5 D 0 2 9
5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-217069

(22)出願日 平成10年7月31日 (1998.7.31)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 木下 幹夫

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 針谷 健人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 相変化光記録媒体

(57)【要約】

【課題】 高記録密度に使用でき、良好な繰り返し記録特性を有する相変化光記録媒体を提供する。

【解決手段】 S_b及びT_eを有する相変化記録材料を記録層とする光記録媒体において、該記録層が空間群F_{m3m}に属する準安定S_b,T_e相を有することを特徴とする相変化光記録媒体。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sb 及び Te を有する相変化記録材料を記録層とする光記録媒体において、該記録層が空間群 $Fm\bar{3}m$ に属する準安定 Sb_3Te 相を有することを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 請求項1において、該記録層に I 族元素、II 族元素、III 族元素、IV 族元素、V 族元素、VI 族元素、希土類元素及び遷移金属元素より選択される元素の少なくとも 1 つが添加されてなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項3】 請求項1または2において、該記録層に、空間群 $Fm\bar{3}m$ に属しかつ格子定数が $0.62 \pm 0.02 nm$ の範囲にある結晶相と同一組成を有する物質が添加されてなり、しかも初期結晶化後の該記録層の結晶相が空間群 $Fm\bar{3}m$ に属する準安定結晶相を有するものであることを特徴とする光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、相変化型光記録ディスクなど、光ビームを照射することにより記録層材料に光学的な変化を生じさせ、情報の記録、再生を行ない、かつ書き換えが可能な相変化光記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 レーザービームの照射による情報の記録、再生および消去可能な光記録媒体の一つとして、結晶-非結晶相間、あるいは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化光記録媒体がよく知られている。これは単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることから、コンピュータ関連や映像音響に関する記録媒体として応用されている。

【0003】 その記録材料の一つとして Sb_2Te_3 のもの、及び、 Sb_2Te_3-Sb 摻 2 元系の共晶組成近傍の記録層が知られている。そして、これの結晶化速度制御のため、添加元素を加えた $(Sb_xTe_{1-x})_{1-y}M_y$ の組成式のものが、特開平1-277338号に開示されている。ここで M は、Ag, Al, As, Au, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Pb, Pt, Se, Si, Sn 及び Zn を添加元素として、非晶質状態の安定性や高速消去特性、あるいは繰り返し記録特性が改善された記録材料が使用されるのみであった。このため、高記録密度、例えば DVD-RAM や DVD-ROM と同等以上の記録密度を有し、良好な記録特性を有する光記録媒体は従来無かった。また、繰り返しが良好な組成領域と記録線速との関係もいまだ明らかにされていないのが実状である。

【0004】 一方、 Sb_2Te_3-Sb 摻 2 元系の共晶組成近傍の記録層は、特開平9-161316号に開示されている。この場合、記録層の組成が $0.6 \leq x \leq 0.85$ の領域では初期結晶化が極めて困難で、 $Sb_z(Te_{1-z})$ ($0.2 \leq z \leq 0.7$) の範囲の結晶化促進相を設け、この $Sb_z(Te_{1-z})$ ($0.2 \leq z \leq 0.7$)

10

20

30

40

50

2

と類似の結晶構造を有する光記録媒体の記録層が開示されている。

【0005】 $Sb_z(Te_{1-z})$ ($0.2 \leq z \leq 0.7$) では、 $Te + Sb_2Te_3$, Sb_2Te_3 , $Sb_2Te_3 + Sb$ のいずれかの構造となるが、記録層の組成から、構造は $Sb_2Te_3 + Sb$ が該当する。この $Sb_2Te_3 - Sb$ 摻 2 元素の共晶組成近傍では、 Sb と Sb_2Te_3 では結晶化速度に差異があり、アモルファス化部と結晶化部の境界が、 Sb と Sb_2Te_3 の粒界の影響で乱れを生じやすい。このため比較的低い記録密度の媒体への応用は可能であるが、DVD-RAM あるいは DVD-ROM と同等以上の高記録密度では、良好な記録特性を得ることは困難であった。

【0006】 また、この材料に添加元素を加えた材料系で $(Sb_xTe_{1-x})_xM_{1-x}$ の組成式 (M は Au, Ag, Cu のうち、少なくとも 1 つの元素) で表される相変化記録材料が、特開平9-71046号に開示されている。この組成範囲は $0 < x < 0.9$ 、かつ、 $0 < a < 1$ であり、その構造は $Sb_2Te_3 + Sb$ であり、上述した問題を依然として有している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 このように、 $Sb - Te - M$ 系では、 Sb_2Te_3 , $Sb_2Te_3 + Sb$ の構造をベースとして、Ag, Al, As, Au, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Pb, Pt, Se, Si, Sn 及び Zn を添加元素として、非晶質状態の安定性や高速消去特性、あるいは繰り返し記録特性が改善された記録材料が使用されるのみであった。このため、高記録密度、例えば DVD-RAM や DVD-ROM と同等以上の記録密度を有し、良好な記録特性を有する光記録媒体は従来無かった。また、繰り返しが良好な組成領域と記録線速との関係もいまだ明らかにされていないのが実状である。

【0008】 従って、本発明の第 1 の目的は、DVD-RAM, DVD-RW、あるいは S-DVD-RAM 等の高記録密度に使用可能で、良好な繰り返し記録特性を有する相変化光記録媒体を提供することにある。本発明の第 2 の目的は、この保存特性の向上及び記録可能線速領域の拡張が容易に得る相変化光記録媒体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、 Sb 及び Te を有する記録材料についていろいろな角度から検討を行なってきた結果、空間群 $Fm\bar{3}m$ に属する準安定結晶を有する記録層が繰り返し記録時の熱衝撃に強く、良好な組成領域を形成することを見出した。本発明はこれに基づいてなされたものである。

【0010】 本発明の第一は、記録層が空間群 $Fm\bar{3}m$ に属する準安定 Sb_3Te 記録材料で、該記録層が結晶相とアモルファス相との間の相転移において光学的性質

が変化することを特徴とする相変化光記録媒体である。格子定数は約0.62nmである。

【0011】本発明の第二は、上記第一において、記録層にIb族元素、II族元素、III族元素、IV族元素、V族元素、VI族元素、希土類元素及び遷移金属元素より選択される元素の少なくとも1つを添加することを特徴とする相変化光記録媒体である。前記の元素の添加は上述した準安定結晶相の出現を阻害しない組成範囲とされる。

【0012】本発明の第三は、上記第一又は第二において、準安定Sb₃Te相と同一の空間群Fm3mに属し、かつ、格子定数が0.62±0.02nmの範囲にある結晶相を構成する結晶と同一の物質をSb₃Te記録層に添加することを特徴とする相変化光記録媒体である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。上記第一に使用されるSb₃Te2元系の記録材料は、光記録媒体の記録層として空間群Fm3mに属し、格子定数約0.62nmを有する準安定Sb₃Te記録層が使用される。この準安定相は溶融後の急冷などにより生成する。図1に、この準安定相のX線回折パターンを示す。この準安定相はSb₃Te共晶構造の記録層と異なり、SbとSb₂Te₃とに相分離せず、結晶粒界に起因する記録マークの乱れも生じず、高密度記録に適する結晶相である。

【0014】上記第二においては、記録層の結晶化速度の調整、保存特性、繰り返し記録特性などの向上の目的で、Ib族元素、II族元素、III族元素、IV族元素、V族元素、VI族元素、希土類元素及び遷移金属元素より選択される元素の少なくとも1つが添加される。窒素、B、C、希土類元素、遷移金属元素は初回記録データの長期保存特性を向上させる効果がある。ここで、繰り返し記録特性に関しては、上記第三にみられるように、添加物質単体での結晶相が準安定Sb₃Teと格子整合関係にあることが好ましい。例えば、記録層の組成が(Sb₃Te)_{1-x}(AgSbTe₂)_xや(Sb₃Te)_{1-y}(In₃SbTe₂)_yと表される組成などである。なお、添加元素を有する記録層の構造であるが、添加元素が準安定Sb₃Te格子内に固溶する場合や、添加物質とSb₃Teの分相構造となる場合や、数種類の固溶体の分相構造となる場合などがある。分相構造をとる場合、添加元素は20vol.%未満の微量であることが上述した記録マークの形状の乱れを抑制する観点から好ましい。

【0015】上記第三に使用される、準安定Sb₃Te相と同一の空間群に属し、かつ、格子定数が近い結晶相を構成する添加物質としては、AgSbTe₂、AuSbTe₂、InTe、InSbTe₂、AlSbTe₂、CuMgSb、BiMgNi、SmSe、Cu₂InM

n、PbSe、In-Sb-Te、AuCuZn₂、In₄SbTe₃、SbSn、InMgNi₂、AgBiTe₂、Co₂SnTi、CuMgSb、AuGa₂、Cu₂AlMn、AlCo₂Zr、AlHfNi₂、ZnTe、Al₂Au、Cu₃Sb、Cu₂SnTe₃、MnNiSb、GeTe、Co₂MnSn、GdT_e、SbTb、Ni₂SnTi、Fe₂SnTi、AuCuZn₂、NiSe₂、AlCu₂Ti、Ni₂SnV、LaSe、GdSb、AlCu₂Zr、Cu₂InTi、Sb₂SnZn、AgAuZn₂、GeInLi、BiTb、AlCu₄、NdTe、Ag₂S、CaTe、PbTe、SnTe、Cu₂AlMnやこれらの混合物があげられる。ここで、例えばSb-Te記録層にAlSbTe₂を添加する場合は、記録層の組成は、概ね(Sb₃Te)_{1-x}(AlSbTe₂)_xで表される。さらにInTeを添加する場合には、(Sb₃Te)_{1-x-y}(AlSbTe₂)_x(InTe)_yで表される。さらに、この組成の記録層の初期結晶化後の構造は、準安定結晶相を有する構造で、溶融状態からの急冷など、この析出に適した初期結晶化が行われる。

【0016】図2は、本発明の相変化光記録媒体の一例の断面を示す模式図である。基本的な構成は、案内溝を有する基体1上に第一保護層2、記録層3、第二保護層4、反射放熱層5、紫外線硬化樹脂からなる環境保護層6が設けられている。必要に応じて、反射放熱層5と環境保護層6との間に中間層、および基体1の裏面にハーフコート層が設けられてよい。第一保護層2、第二保護層4は必ずしも記録層の両側に設けられる必要はないが、基体1がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には第一保護層を設けることが望ましい。

【0017】記録層3の膜厚は、5~100nmが好ましく、さらに好ましくは10~50nm、特に好ましくは15~25nmである。この記録層は、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着、プラズマCVD法等によって作製できる。

【0018】基体1の材料は、通常、ガラス、セラミックス、あるいは樹脂であり、なかでも樹脂基体が成形性、コスト、軽量といった点で好適である。樹脂の代表例としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などがあげられるが、加工性、光学特性、耐熱特性等から、ポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。基体の厚さは1.2mm、0.6mm、0.3mm等の任意のものが使用できるが、製膜上の困難や歩留り等を考慮すると0.5~1.2mmくらいが好ましい。

【0019】樹脂基体の場合、該樹脂のガラス転移温度T_gは、100°C以上が好ましく、120°C以上が更に

好ましく、200°C以下が好ましく、180°C以下が更に好ましい。基体の樹脂のガラス転移温度T_gが、この温度より低くなると基体が変形しやすくなるという不具合があり、この温度より高くなると成型しにくくなるという不具合がある。

【0020】第一保護層2および第二保護層4は、SiO₂、SiO₂、ZnO、SnO₂、Al₂O₃、TiO₂、In₂O₃、MgO、ZrO₂などの酸化物、Si₃N₄、AlN、TiN、BN、ZrNなどの窒化物、ZnS、In₂S₃、Ta₂S₃などの硫化物、SiC、TaC、B₄C、WC、TiC、ZrCなどの炭化物やダイヤモンド状炭素、あるいは、それらの混合物が好ましい。これら第一保護層および第二保護層の膜厚は、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着、プラズマCVD等によって作製できる。第一保護層の膜厚は、50～500nm、好ましくは100～300nm、更に好ましくは150～250nmである。第二保護層の厚さは、5～200nm、好ましくは10～50nmである。

【0021】反射放熱層5は、Al、Ag、Auなどの金属材料、およびそれらにTi、Cr、Si、Taなどを添加したものが使用できる。反射放熱層は、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着、プラズマCVD等によって作製できる。その膜厚は、好ましくは30～300nm、更に好ましくは50～250nm、特に好ましくは70～200nmである。

【0022】環境保護層は紫外線硬化樹脂で形成されるのがよく、その厚さは2～15μmくらいが適当である。

【0023】

【実施例】次に実施例をあげて、本発明を具体的に説明する。

【0024】実施例1

図2で、案内溝を有するポリカーボネート基板1上に厚さ160nmのZnS・SiO₂からなる第一保護層2、この第一保護層上に厚さ20nmのSb-Te記録層3、この記録層上に厚さ20nmのZnS・SiO₂からなる第二保護層4、この第二保護層上に厚さ100nmのAl-Ti反射放熱層5、この反射放熱層上に厚さ5μmのUV硬化樹脂からなる環境保護層6が積層されている。

40

【0025】表1はSb₃Te準安定記録層の組成を変化させた場合の光記録媒体の繰り返し記録特性の組成依存性が記入されている。記録線速はm/sである。記録ストラテジ（記録時のLD発光パターン）はCD-RWで採用されているものを使用した。また、記録可能回数は、ウインドウ幅Twで規格化したジッタ値σ/Twが13%を上回らない最大繰り返し記録回数で判定されたものである。この結晶相の繰り返し記録における熱衝撃に安定な組成はSb(75at.%)Te(25at.%)の近傍にあり、化学量論組成のSb₃Teが繰り返

50

し記録特性に優れている。記録層の組成がSb(75at.%)Te(25at.%)からずれるに従い、SbまたはSb₃Teの析出が生じやすく、記録マークの境界が乱れやすくなる。

【0026】

【表1】

			記録再生波長	記録速度	記録可能回数
Al	Sb	0.01	635nm	0.31μm/bit	1000
Al	Sb	0.07	635nm	0.31μm/bit	30000
Al	Sb	0.15	635nm	0.31μm/bit	50000
Al	Sb	0.37	635nm	0.31μm/bit	100000
Al	Sb	0.7	635nm	0.31μm/bit	100
Al ₁ Ti ₂	Sb	0.01	635nm	0.31μm/bit	1000
Al ₁ Ti ₂	Sb	0.07	635nm	0.31μm/bit	30000
Al ₁ Ti ₂	Sb	0.15	635nm	0.31μm/bit	50000
Al ₁ Ti ₂	Sb	0.37	635nm	0.31μm/bit	100000
Al ₁ Ti ₂	Sb	0.7	635nm	0.31μm/bit	100
Al ₂ Ti ₃	Sb	0.01	635nm	0.31μm/bit	1000
Al ₂ Ti ₃	Sb	0.07	635nm	0.31μm/bit	30000
Al ₂ Ti ₃	Sb	0.15	635nm	0.31μm/bit	50000
Al ₂ Ti ₃	Sb	0.37	635nm	0.31μm/bit	100000
Al ₂ Ti ₃	Sb	0.7	635nm	0.31μm/bit	100
Al ₃ Ti ₄	Sb	0.01	635nm	0.31μm/bit	1000
Al ₃ Ti ₄	Sb	0.07	635nm	0.31μm/bit	30000
Al ₃ Ti ₄	Sb	0.15	635nm	0.31μm/bit	50000
Al ₃ Ti ₄	Sb	0.37	635nm	0.31μm/bit	100000
Al ₃ Ti ₄	Sb	0.7	635nm	0.31μm/bit	100

【0027】実施例2

実施例1の記録層にVb族元素である窒素を概ね1at.%添加した例の初回記録に対する保存試験でのジッタ値の変動を図3に示す。保存試験条件は、80°C、相対湿度85%である。窒素添加により保存特性は向上する。

【0028】実施例3

実施例1のSb(75at.%)Te(25at.%)記録層にAg-Sb-Te₂を添加した場合の記録層の初期

7

ジッタの線速依存性を図4に示す。この場合、記録層の組成は $(Sb_3Te)_0.9 (AgSbTe_2)_{0.1}$ である。 $AgSbTe_2$ の微量の添加で、最適記録線速が低記録線速側にシフトする。

【0029】

【発明の効果】本発明は上記のごとくなしたが故に以下の効果が生じた。請求項1の発明によれば、DVD-RAMやDVD-ROM以上の高記録密度での記録が可能となり、この繰り返し記録回数が向上した。請求項2の発明によれば、保存特性が改善した。請求項3の発明によれば、記録可能線速領域が拡張された。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における準安定 Sb_3Te 相のX線回析

8

パターン。

【図2】本発明の相変化光記録媒体の一例の断面図。

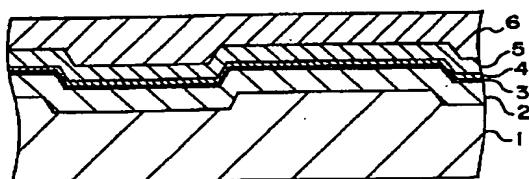
【図3】実施例2の相変化光記録媒体の初回記録に体する保存記録でのジッタ値の変動を示す図。

【図4】実施例3の相変化光記録媒体の初期ジッタの線速依存性を示す図。

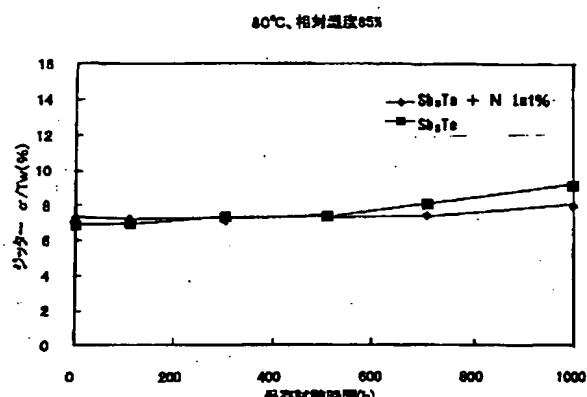
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第一保護層
- 3 記録層
- 4 第二保護層
- 5 反射放電層
- 6 環境保護層

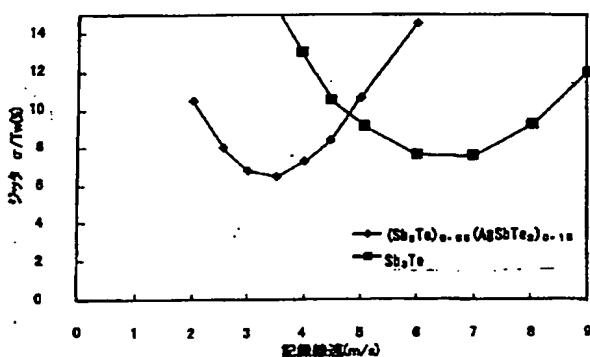
【図2】



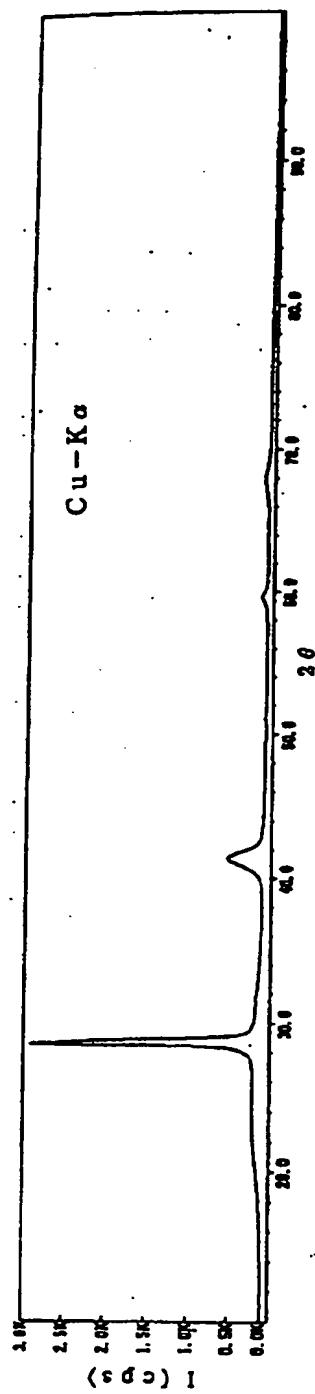
【図3】



【図4】



【図1】



11

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H111 EA04 EA12 EA23 EA31 EA32
EA40 FA01 FB04 FB08 FB09
FB12 FB16 FB17 FB18 FB20
FB22 FB23 FB28
5D029 JA01 JB18 JB35